

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 297/08, 4/64	A1	(11) 国際公開番号 WO00/08080 (43) 国際公開日 2000年2月17日(17.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04168 (22) 国際出願日 1999年8月3日(03.08.99) (30) 優先権データ 特願平10/220406 1998年8月4日(04.08.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 齋藤 純(SAITO, Jun)[JP/JP] 〒299-1163 千葉県君津市空師2丁目20番3号 Chiba, (JP) 上井俊弘(UWAI, Toshihiro)[JP/JP] 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東2丁目19番地38 Chiba, (JP) 藤田浩之(FUJITA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒290-0035 千葉県市原市松ヶ島302番地4 Chiba, (JP) 安田吉豊(YASUDA, Yoshitoyo)[JP/JP] 八幡剛司(YAHATA, Tsuyoshi)[JP/JP] 〒290-0056 千葉県市原市五井6358番地1 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 高木千嘉, 外(TAKAGI, Chiyoshi et al.) 〒102-0083 東京都千代田区麹町一丁目10番地 麹町広洋ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, JP, KR, US 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: PROPYLENE//PROPYLENE/OLEFIN BLOCK COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 プロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体およびその製造方法 (57) Abstract A process for producing a propylene//propylene/olefin block copolymer, characterized by using as a supported metallocene catalyst a solid product obtained by conducting, in this order, the step (a) of reacting an organic transition metal compound having two crosslinked conjugated π -electron ligands with an aluminoxane in an inert solvent, the step (b) of contacting the reaction product obtained in the step (a) with a finely particulate inorganic support in the presence of an inert solvent at 85 to 150 °C, and the step (c) of washing the slurry containing a solid product yielded in the step (b) with an aliphatic hydrocarbon at least twice at -50 to 50 °C.		

(57)要約

メタロセン担持型触媒として、(a) 2個の架橋した π 電子共役配位子を有する有機遷移金属化合物とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させる工程、(b) (a)工程で生成した反応生成物と無機微粒子状担体とを、不活性溶媒の存在下、85～150℃の温度で接触させる工程、および(c) (b)工程で生成した固体生成物を含むスラリーを-50～50℃の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄する工程、を順次実施して得られる固体生成物からなることを特徴とするプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造方法、及び、当該共重合体。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック
共重合体およびその製造方法

技術分野

本発明はプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造方法ならびにその方法により製造されたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体に関する。さらに詳しくは、改良された嵩密度、粒子性状、耐衝撃性、剛性、透明性とを有する、プロピレン主体の重合体からなるAセグメントとプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントとからなるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体を、重合活性の強化されたメタロセン触媒を主成分とするオレフィン重合用触媒系を使用して製造する方法ならびにその触媒系を用いて製造されたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体に関する。

背景技術

プロピレン主体の重合体セグメントとプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体セグメントとからなる、いわゆるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体は、剛性と耐衝撃性とに優れており、各種成形品用のプロピレン系共重合体として、自動車分野、家電製品分野、大型雑貨分野などを中心に供されている。

このようなプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体は従来、主として三塩化チタンや四塩化チタン、あるいはこれらを塩化マフネシウム等の担体に担持させた無機遷移金属化合物触媒と有機アルミニウム化合物を組み合わせた、いわゆるチーグラ－・ナッタ触媒系を用いてプロピレンおよびプロピレンとプロピレン以外のオレフィンを重合させることによって製造されてきた。

一方、近年では従来のチーグラ－・ナッタ触媒系に代えて、 π 電子共役配位子を少なくとも1個有する有機遷移金属化合物、いわゆるメタロセン化合物とアルミノキサンとを組み合わせたメタロセン触媒系を用いてプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体を製造する多くの方法が提案されている。これらのメタロセン触媒系を用いて得られたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体は、剛性と耐衝撃性とのバランスが従来のチーグラ－・ナッタ触媒系を用いて得られたブロック共重合体に比較して向上することから、種々の用途が期待されている。

特開平4-337308号公報には、特定の一般式で表されるシクロペンタジエニル基含有遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる均一触媒系の存在下に、はじめにプロピレン単独あるいは6重量%までのエチレンを含むプロピレン／エチレン混合物を重合させ、次いで重合体鎖中のエチレン単位／プロピレン単位重量比が10／90～95／5となるように共重合させるプロピレン／／プロピレン／エチレン・ブロック共重合体の製造方法が開示されている。特開平5-202152号公報および特開平6-206921号公報は、特定の一般式で表されるインデニル基含有遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる均一触媒系の存在下に、第1段階で液状プロピレンの状態で重合させて少なくとも95重量%のポリプロピレン含有量の結晶質ポリマーを製造し、そして第2段階でエチレンの存在下に、溶液状態または懸濁状態（前者）あるいは気相（後者）でプロピレンとエチレンとを共重合させ、20～90重量%のエチレン含有量の非結晶質エチレン／プロピレン・コポリマーを製造する、ポリプロピレン成形材料の製造方法を開示している。

特開平8-92337号公報は、プロピレン含有率が100～80重量%、エチレン含有率が0～20重量%であるプロピレン重合体ブロックと、プロピレン

含有率が0～99.9重量%、エチレン含有率が99.99～0.09重量%および重合可能なポリエン化合物含有率が0.01～60重量%である共重合体ブロックとからなるブロック共重合体を開示している。そして、このブロック共重合体を、無機チタン化合物および各種のメタロセン化合物を包含する遷移金属化合物触媒と、この遷移金属化合物と反応してイオン錯体を形成する化合物とからなる均一触媒系、または前記触媒系にさらに有機アルミニウム化合物を包含する有機金属化合物を含有させた均一触媒系の存在下に、プロピレン重合体ブロックを生成させる工程と共重合体ブロックを生成させる工程を順次実施して製造している。

特開平9-316147号公報は、ポリプロピレン成分とエチレン/ C_4 以上の α -オレフィン共重合体成分とがそれぞれブロック共重合したプロピレン//エチレン/ α -オレフィン・ブロック共重合体を開示している。そして、シクロペンタジエニル環を有する遷移金属化合物と、アルミノキサン、遷移金属化合物と反応して安定アニオンを生成する化合物および有機アルミニウム化合物から選択される少なくとも1種との組み合わせからなる均一触媒系の存在下に、ポリプロピレン成分およびエチレン/ α -オレフィン共重合体成分を重合させてブロック共重合体を製造している。

さらに、特開平6-287257号公報は、メタロセン系遷移金属化合物と、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物および有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる生成物と、必要に応じて有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下に、第1段階でプロピレン単独またはプロピレンとエチレンとを気相中のプロピレン濃度が90モル%以上の条件で重合させ、第2段階でプロピレンとエチレンとをプロピレン濃度が90モル%未満の条件で共重合させたプロピレン//プロピレン/エチレン・ブロック共重合体を開示している。

特開平6-172414号公報は、有機多孔質ポリマー担体に、特定の一般式

で表されるシクロペンタジエニル環含有遷移金属化合物とアルミノキサンとを担持させた触媒系の存在下に、実質的に気相でプロピレンの結晶性単独重合体またはエチレン含量が5重量%以下のプロピレンとエチレンとの共重合体を生成させる前段重合、引き続いてプロピレンとエチレンおよび $C_4 \sim C_{20}$ の α -オレフィンから選択される少なくとも1種のコモノマーとをプロピレン/コモノマーの重合モル比が0/100~80/20となるように共重合させる後段重合を実施するプロピレン//プロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法を開示している。

また、特開平8-27237号公報は、 π 共役五員環配位子を有する遷移金属化合物、ならびにアルミノキサン、ホウ素化合物と有機アルミニウム化合物との反応生成物、ルイス酸およびイオン性化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物の存在下、より具体的には多硬質ポリプロピレン担体にインデニル系ジルコノセンとアルミノキサンを担持させた触媒系の存在下に、プロピレンとエチレンおよび $C_4 \sim C_{20}$ の α -オレフィンから選択される少なくとも1種のコモノマーとをプロピレン/コモノマーの重合モル比が0/100~80/20となるように共重合させる重合工程(1)およびプロピレンの結晶性単独重合体またはプロピレンとエチレンおよび $C_4 \sim C_{20}$ の α -オレフィンから選択される少なくとも1種のコモノマーとをコモノマー含量が10重量%以下であるプロピレン共重合体を生成させる重合工程(2)を実施するエチレン/プロピレン//プロピレン共重合体の製造方法を開示している。

上記の各引用文献の記載は、いずれも得られるプロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の曲げ弾性率などで評価される剛性とアイゾット衝撃強度などで評価される常温および低温における耐衝撃性とのバランスが優れるとしている。

また、特開平6-172414号公報および特開平8-27237号公報は、得ら

れるブロック共重合体の粒子性状と嵩密度とが改善されるとしている。

上記した従来技術のうち、均一系触媒を用いる技術は、プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の工業的生産を考慮した時、溶液重合プロセスには適用可能であるが、気相重合プロセスやスラリー重合プロセスに適用した場合、嵩密度の極めて小さい微粉末状の重合体を得られる。したがって、両プロセスでのプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の工業的生産は実用上困難である。一方、メタロセン担持型触媒を用いる方法においては、触媒の重合活性がある程度向上し、助触媒として使用されるアルミノキサン使用量が削減され、そして得られるブロック共重合体の嵩密度と粒子性状の改善が確保されているが、全体として更なる向上が望まれる。特に気相重合プロセスへの適用を考慮した場合、触媒の重合活性、得られる共重合体の嵩密度と粒子性状の更なる向上が要求される。

発明の開示

本発明は、触媒の重合活性の向上と、アルミノキサン使用量の削減が可能であり、嵩密度と粒子性状、更には、衝撃強度、剛性、透明性に優れたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体を製造する方法ならびにその製造方法により製造されたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体を提供することを目的とする。

本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、前述の従来技術に記載されるようなプロピレン／／プロピレン／オレフィンの2段重合法において、特定条件下で調製したメタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物からなる触媒系を使用することにより、触媒の重合活性が向上するばかりでなく、得られるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の嵩密度と粒子性状、更には、衝撃強度、剛性、透明性に優れた共重合体が見出され、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、プロピレン主体の重合体からなるAセグメント20～95重量%、およびプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメント80～5重量%からなるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体を、

(A) メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒系の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの混合物を重合させ、重合体鎖中のプロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が0／100～30／70のプロピレン主体の重合体からなるAセグメントを生成させる第1重合工程、および

(B) 第1重合工程からのオレフィン重合用触媒系を含むプロピレン主体の重合体の存在下に、プロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの混合物を共重合させ、重合体鎖中のプロピレン単位／プロピレン以外のオレフィン単位重量比が5／95～95／5のプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントを生成させる第2重合工程

を順次実施して製造する方法からなり、前記メタロセン担持型触媒が、

(a) 2個の架橋した π 電子共役配位子を有する有機遷移金属化合物とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させる工程、

(b) (a)工程で生成した反応生成物と無機微粒子状担体とを、不活性溶媒の存在下、85～150℃の温度で接触させる工程、および

(c) (b)工程で生成した固体生成物を含むスラリーを-50～50℃の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄する工程、を順次実施して得られる固体生成体からなることを特徴とするプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造方法であるならびにその製造方法により製造されたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体である。

別の本発明は、上記(A)第1重合工程において、メタロセン担持型触媒に代えて、予備活性化触媒を使用する上記プロピレン／／プロピレン／オレフィンブロック共重合体の製造方法ならびにその製造方法により製造されたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体からなり、予備活性化触媒が上記(c)工程に続いて、(d)(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、メタロセン担持型触媒1kg当たり0.01～100kgのオレフィン予備重合体をさらに担持させる工程、を実施して得られる粒状物からなることを特徴とする製造方法ならびにその製造方法により製造されたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に用いるメタロセン担持型触媒のIR吸収スペクトルであり、図2は、本発明のプロピレン／／プロピレン／オレフィンブロック共重合体の製造方法フローシートを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳述する。

本発明において、プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体は、重合体鎖中のプロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が0／100～30／70のプロピレン単独重合体またはプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体であるプロピレン主体の重合体からなるAセグメントと、重合体鎖中のプロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が5／95～95／5のプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントとからなり、Aセグメント／Bセグメントの重量比が20／80～95／5の範囲のAセグメントとBセグメントとが共有結合によって結合したAB型ブロック共重合体、AセグメントとBセグメントとの間に化学的な結合が存在していなくてもよいポリマー混合物、および

それらの混合物を包含する。

上記プロピレン以外のオレフィンは、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどの直鎖モノオレフィン類、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテンなどの枝鎖モノオレフィン類、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、フェニルノルボルネン、インダニルノルボルネンなどの環状オレフィン類、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状ポリエン類、ジシクロペンタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの環状ポリエン類、スチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類、5-(N,N-ジイソプロピルアミノ)-1-ペンテン、4-トリメチルシロキシ-1,6-ヘプタジエンなどの置換オレフィン類およびポリエン誘導体類、ならびにビニルシクロヘキサン、塩化ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどのオレフィンと共重合可能なビニル化合物類を包含する。これらの中でも特に、エチレンおよび/または1-ブテンの使用が最も好ましい。

本発明において、プロピレン主体の重合体からなるAセグメントが主に剛性を、プロピレン/オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントが主に耐衝撃性をプロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体に付与する。

また、優れた粒子性状を有するプロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体を製造するためには、粒子性状の優れたAセグメントを第1重合工程で製造することが重要であり、それによりBセグメントの製

造が可能となる。そこで、A、B両セグメント中のプロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比、ならびに、A、B両セグメントの重量比は、物性面、重合体の粒子性状の両方の面を考慮して決定される。

プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体に高い剛性を付与するためには、Aセグメントは、重合体鎖中のプロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が0／100～30／70、好ましくは0／100～10／90、さらに好ましくは0／100～5／95、特に好ましくは0／100～3／97の範囲にあるプロピレン単独重合体またはプロピレン／プロピレン以外のオレフィン・ランダム共重合体であり、好ましくはプロピレン単独重合体またはプロピレン／エチレン・ランダム共重合体からなるプロピレン主体の重合体である。また、用途によってはより柔軟なポリマーが要求されるが、その場合は、Aセグメントを構成するプロピレン／プロピレン以外のオレフィン・ランダム共重合体中の、プロピレン以外のオレフィン含有量は、上記の範囲で、物性面および重合体の粒子性状の面を考慮した上で可能な限り多い方が好ましく、3～20重量％の範囲が好ましい。

一方、プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体に耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性に付与するためには、Bセグメントは重合体鎖中のプロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が5／95～95／5、好ましくは20／80～75／25、さらに好ましくは25／75～65／35の範囲にあるプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなることが好ましい。プロピレン以外のオレフィンとして、前記例示した直鎖モノオレフィン類およびジオレフィン類が好ましく、特にエチレン、ブテンー1またはそれらの混合物が好ましい。

また、プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の剛性と耐衝撃性とのバランス上から、前記Aセグメント／Bセグメント重量

比は、20/80～95/5の範囲、好ましくは20/80～80/20の範囲、さらに好ましくは20/80～70/30の範囲である。また、耐衝撃性を損ねない範囲で、より剛性の高い重合体を得る場合には、前記重量比が85/15～95/5、より柔軟な重合体を得る場合には、20/80～60/40の範囲であることが好ましい。

さらに、プロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体に衝撃難白化性、折り曲げ難白化性、または成形収縮率の低減が要求される場合には、Aセグメントの固有粘度 $[\eta]_A$ とBセグメントの固有粘度 $[\eta]_B$ との比 $[\eta]_A/[\eta]_B$ が0.5～2であることが好ましく、さらに好ましくは0.6～1.8、最も好ましくは0.6～1.6に調整される。

Bセグメントの固有粘度 $[\eta]_B$ は、直接測定することが可能なAセグメントの固有粘度 $[\eta]_A$ 、プロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の固有粘度 $[\eta]_w$ およびプロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体中のAセグメントの重量分率 W_A から、次式により求められる。

$$[\eta]_B = ([\eta]_w - W_A \cdot [\eta]_A) / (1 - W_A)$$

本発明のプロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の第1の製造方法は、(A)メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒系の存在下に、プロピレン単独またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの混合物を重合させて、前記プロピレン主体の重合体からなるAセグメントを生成させる第1重合工程、および(B)第1重合工程からのオレフィン重合用触媒系を含むプロピレン主体の重合体の存在下に、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを共重合させ、前記プロピレン/オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントを生成させる第2重合工程、を順次実施することからなる。

また前記プロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の

別の製造方法は、前記(A)第1重合工程において、メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒系に代えて、メタロセン担持型触媒1kg当たり0.01~100kgのオレフィン予備重合体が前記メタロセン担持型触媒に担持された粒状物からなる予備活性化触媒と有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒系を使用し、前記(A)と同様の第1重合工程、および前記(B)と同様の第2重合工程、を順次実施することからなる。

本明細書において、触媒に関して使用される「予備活性化」の用語は、プロピレンを含むオレフィンの重合に関する触媒の各種の活性、たとえば触媒の有効成分の単位重量当たりのオレフィン重合量で表される重合活性、生成するオレフィン重合体の立体規則性や結晶性などに作用する活性を、オレフィンの本重合に先立って予め活性化することを意味する。またオレフィンの「予備重合」の用語は、触媒を予備活性化するために、オレフィンの本重合に先立って触媒の存在下に少量のオレフィンを予め重合させることを、そして「オレフィン予備重合体」の用語は、オレフィンの本重合に先立って予備重合されたオレフィン重合体を意味する。

本発明において、メタロセン担持型触媒は、2個の架橋した π 電子共役配位子を有する有機遷移金属化合物、いわゆる架橋メタロセン化合物（以下、「架橋メタロセン化合物」と称する）とアルミノキサンとの反応生成物が無機微粒子状担体に担持された固体生成物からなり、架橋メタロセン化合物由来の遷移金属0.01~5重量%とアルミノキサン由来のアルミニウム0.1~50重量%とを含有し、かつメタロセン担持型触媒中のアルミニウム／遷移金属のモル比が1~1,000の範囲にある固体粒子である。

メタロセン担持型触媒中の遷移金属の含有量とアルミニウム／遷移金属のモル比はオレフィンの重合活性に作用し、遷移金属の含有量が過小な場

合には実用的なオレフィンの重合活性が得られず、また必要以上に大きくしてもそれに見合う重合活性が得られない。メタロセン担持型触媒中の遷移金属の含有量は、0.01～5重量%の範囲で実用上十分なオレフィン重合活性が得られるが、0.03～2重量%の範囲であることが好ましい。一方、アルミニウムの含有量は0.1～50重量%、好ましくは1～40重量%であり、アルミニウム／遷移金属のモル比は1～1,000、好ましくは5～700、さらに好ましくは10～500の範囲に調整される。

さらに上記メタロセン担持型触媒は、加熱セルとして拡散反射アクセサリ付きの分解能 4 cm^{-1} の赤外線吸収装置 (Nicolet 60SXR、日本光学(株)製) を使用し、試料を N_2 シールしたグローブボックス中で拡散反射アクセサリに充填して赤外線反射法により測定した赤外線 (IR) 吸収スペクトルが、 1426 cm^{-1} に特異なピークを有しており、このピークの存在と強度とがオレフィンの重合活性を向上させている。

上記メタロセン担持型触媒は、

(a) 架橋メタロセン化合物とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させる工程、

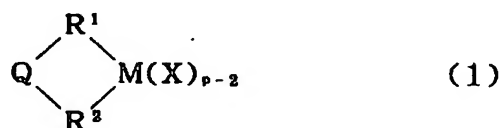
(b) (a)工程で生成した反応生成物と無機微粒子状担体とを、不活性溶媒の存在下、 $85\sim 150^\circ\text{C}$ の温度で接触させる工程、および

(c) (b)工程で生成した固体生成物を含むスラリーを $-50\sim 50^\circ\text{C}$ の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄する工程を順次実施して調製される。

また前記予備活性化触媒は、上記(c)工程に続いて、

(d) (c)工程で得られたメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、メタロセン担持型触媒 1 kg 当たり 0.01～100 kg のオレフィン予備重合体をさらに担持させる工程、を実施して調製される。

メタロセン担持型触媒および予備活性化触媒に使用されるメタロセン化合物は、下記一般式(1)で表される。



式中、Mは、遷移金属を表し、pは遷移金属の原子価を表し、Xは同一でも異なってもよく、それぞれは水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、R¹およびR²は同一でも異なってもよいMに配位したπ電子共役配位子を表し、そしてQは2個のπ電子共役配位子R¹とR²とを架橋する2価の基を表す。

一般式(1)中、Mで表される遷移金属として、たとえば、Y、Sm、Zr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrが挙げられ、好ましい遷移金属はY、Sm、Zr、TiまたはHfであり、さらに好ましい遷移金属はZrまたはHfである。

一般式(1)中、R¹およびR²で表されるπ電子共役配位子として、η-シクロペンタジエニル構造、η-ベンゼン構造、η-シクロヘプタトリエニル構造、およびη-シクロオクタテトラエン構造を有する配位子が挙げられ、特に好ましい配位子はη-シクロペンタジエニル構造を有する配位子である。

η-シクロペンタジエニル構造を有する配位子として、たとえば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、水素化インデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。これらの基は、ハロゲン原子、アルキル、アリアル、アラルキル、アルコキシ、アリアルオキシなどの炭化水素基、トリアルキルシリル基などの炭化水素基含有シリル基、鎖状または環状アルキレン基などでさらに置換されていてもよい。

一般式(1)中、Qで表されるR¹とR²とを架橋する基は、2価の基であれば特に限定されないが、たとえば、直鎖または分枝鎖アルキレン基、非置

換または置換シクロアルキレン基、アルキリデン基、非置換または置換シクロアルキリデン基、非置換または置換フェニレン基、シリレン基、ジアルキル置換シリレン基、ゲルミル基、ジアルキル置換ゲルミル基などが挙げられる。

上記の架橋メタロセン化合物として、たとえば、ジメチルシリレン（3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ハフニウムジクロリド、*rac*-エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、*rac*-エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルゲルミルビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルゲルミルビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、*rac*-エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルゲルミルビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルゲルミルビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）

ジルコニウムジメチル、rac-エチレンビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロ

ピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス
(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、
rac-ジメチルゲルミルビス (2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)
ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル
-4,6-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ
リレン (2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペ
ンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,4-ジメチ
ルシクロペンタジエニル) (3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジル
コニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,4-ジメチルシクロペンタジ
エニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、
ジメチルゲルミル (2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチ
ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル
(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジ
エニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン (2,4-ジメチルシク
ロペンタジエニル) (3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウム
ジクロリド、ジメチルシリレン (2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)
(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチル
シリレン (2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2',4',5'-トリメ
チルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン
(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2',4',5'-トリメチルシク
ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,3,5
-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタ
ジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルゲルミル (2,3,5-トリメチ
ルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)
ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル (2,3,5-トリメチルシクロ
ペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニ

ウムジメチル、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチルが挙げられる。

上記の架橋メタロセン化合物のうち、特に好ましい化合物は、ジメチルシリレン (3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミルビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルゲルミル (2, 4-ジメチ

ルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルゲルミル (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチルである。

また、最も好ましい架橋メタロセン化合物は、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ならびに rac-ジメチルシリレン (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドである。

なお、上記のラセミ化合物に対応したメソ化合物も5モル%以下の少量であれば含有していてもよい。

前記(a)工程において、前記架橋メタロセン化合物と反応させるアルミノキサンは、下記の一般式(2)または(3)で表される。



式中、R³は炭素数が1～6、好ましくは1～4の炭化水素基、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチルー1-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、アリール基等が挙げられ、各R³は同一でも異なってもよい。これらのうち、アルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。qは4～30の整数であり、好ましくは6～30、特に好ましくは8～30である。

アルミノキサンとして、市販の有機溶媒に溶解したアルミノキサン溶液を使用することができる。また、アルミノキサンは、公知の様々な条件下に調製することもでき、以下の調製方法を具体的に例示することができる。

トリアルキルアルミニウム、たとえばトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムまたはそれらの混合物をトルエン、エーテル等の有機溶剤中において直接、水と反応させる方法。

トリアルキルアルミニウム、たとえばトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムまたはそれらの混合物を結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。

シリカゲル等に含ませた水分と、トリアルキルアルミニウム、たとえばトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムとを、それぞれ単独にまたは同時にあるいは逐次的に反応させる方法。

また、これらの方法で得られたアルミノキサン中には未反応のトリアルキルアルミニウムが残存していても、特に支障はない。

(a)工程において、前記架橋メタロセン化合物 1 モルに対してアルミニウム原子として 10～1,000 モル、好ましくは 20～500 モルのアルミノキサンを、不活性溶媒中において -50～100℃、好ましくは 0～50℃ の温度条件下に、1 分～10 時間、好ましくは 3 分～5 時間反応させ、架橋メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物を生成させる。

不活性溶媒の使用は、反応を均一かつ効率的に進める上で好ましい。不活性溶媒の使用量には特に制限はないが、通常、メタロセン化合物 1 モルに対して、10～10,000 リットル、好ましくは 10～1,000 リットル程度である。

上記の反応に用いる不活性溶媒として、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素、ブタン、テトラメチルブタン、ペンタン、エチルペンタン、トリメチルペンタン、ヘキサン、メチルヘキサン、エチルヘキサン、ジメチルヘキサン、ヘプタン、メチルヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素、あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素をハロゲンで置換したハロゲン化炭化水素およびそれらの混合溶媒が挙げられる。また、エチルエーテル、テトラヒドロフラン

等のエーテル類を使用することもできる。好ましい不活性溶媒は芳香族炭化水素であり、また、市販のアルミノキサン溶液の溶媒をそのまま、もしくはそれにさらにその他の芳香族炭化水素などを追加して反応に使用してもよい。

上記(a)工程に続く(b)工程において、(a)工程で得られた架橋メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物と無機微粒子状担体とを、(a)工程において反応溶媒として使用した不活性溶媒の存在下に85~150℃の温度で接触させることにより、前記反応生成物が無機微粒子状担体上に担持された固体生成物が得られる。この接触反応においては、必要に応じて不活性溶媒を追加することができる。

(a)工程で得られた架橋メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物と無機微粒子状担体との比率は、反応生成物中の遷移金属原子1モル当たり無機微粒子状担体1~1,000kg、好ましくは5~500kgである。不活性溶媒の使用量は、反応生成物中の遷移金属原子1モル当たり10~10,000リットル、好ましくは10~1,000リットルである。

反応生成物と接触させる無機微粒子状担体は、無機化合物またはそれらの混合物であって、粒子径が5~300 μm 、好ましくは10~200 μm の顆粒状ないしは球状の固体微粒子である。これらの無機微粒子状担体は、比表面積が50~1,000 m^2/g 、好ましくは100~700 m^2/g の範囲にあり、細孔容積が0.3~2.5 m^3/g の範囲にあることが好ましい。

無機微粒子状担体として、金属酸化物、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO 、それらの混合物またはそれらの複合酸化物が好ましく、主成分として SiO_2 、または Al_2O_3 を含有する担体が特に好ましい。より具体的な無機化合物として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 等が挙げられ、特に SiO_2 が好ましい。

上記無機微粒子状担体は、使用に先立って、通常、100~1,000℃、好ま

しくは300～900℃、特に好ましくは400～900℃で焼成したものを使用する。焼成後の無機微粒子状担体の表面吸着水量は0.1重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であり、また表面水酸基含量は1.0重量%以上、好ましくは1.5～4.0重量%、さらに好ましくは2.0～3.5重量%の範囲である。また、これらの無機微粒子状担体は、使用に先だって、予め有機アルミニウム化合物および／またはハロゲン含有ケイ素化合物との接触処理が施されていてもよい。

(a)工程で得られた反応生成物と無機微粒子状担体との接触条件は、85～150℃、好ましくは90～130℃、特に好ましくは95～120℃の温度条件下に、5分間～100時間、好ましくは10分間～50時間である。特に温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で接触させることにより、得られるオレフィン重合用触媒の高い重合活性と、この触媒をプロピレン／／プロピレン／オレフィンの重合に使用して得られるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の高い嵩密度と良好な粒子性状が達成される。

続く(c)工程において、(b)工程で得られた不活性溶媒を含む固体生成物を－50～50℃の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄することにより、架橋メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持された固体生成物からなる前記メタロセン担持型触媒が得られる。

洗浄に用いる脂肪族炭化水素として、前記不活性溶媒として例示した脂肪族炭化水素およびそれらの混合溶媒が挙げられる。好ましくはn-ヘキサン、イソペンタンまたはそれらの混合物を使用する。

(b)工程で得られた固体生成物の洗浄方法として、たとえば、(b)工程の終了後、不活性溶媒と固体生成物とからなるスラリーから不活性溶媒を、濾過、遠心分離またはデカンテーション等により分離した固体生成物を、脂肪族炭化水素を用いて洗浄する方法、(b)工程の終了後、不活性溶媒と

固体生成物とからなるスラリーから不活性溶媒を分離することなく脂肪族炭化水素を添加し、不活性溶媒および脂肪族炭化水素の混合溶媒を上記と同様の手段で分離した固体生成物を、脂肪族炭化水素を用いて洗浄する方法などを採用することができる。ここでは、後者がより好ましい方法である。

固体生成物の洗浄条件は、1回の洗浄につき無機粒子状担体1kgに対し、脂肪族炭化水素1～500リットル、好ましくは10～100リットルを使用して、 $-50\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度条件下に、洗浄後の脂肪族炭化水素中にメタロセン化合物が溶出しなくなるまで洗浄を繰り返す。少なくとも2回、通常、4回以上洗浄すれば充分であるがそれに限定されない。

洗浄温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で洗浄することにより、得られるオレフィン重合用触媒の高い重合活性と、この触媒をプロピレン／／プロピレン／オレフィンの重合に使用して得られるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の高い嵩比重と良好な粒子性状が達成される。

上記の方法で調製されたメタロセン担持型触媒は、有機アルミニウム化合物と組み合わせて本発明のプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造に好適に使用される。また、気相重合法またはバルク重合法で実施される通常のオレフィン重合用触媒系として使用することができる。

上記の(c)工程に引き続いて、

(d) (c)工程で得られたメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、メタロセン担持型触媒1kg当たり0.01～100kgのオレフィン予備重合体をさらに担持させる工程、をさらに実施することにより、(c)工程で得られた固体生成物にオレフィ

ン予備重合体が被覆担持された粒子状の予備活性化触媒を調製することができる。

予備活性化触媒に担持されるオレフィン予備重合体として、炭素数2～20のオレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等の単独重合体およびそれらの共重合体が挙げられ、特にエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、もしくはエチレンまたはプロピレンを主体としたオレフィン共重合体が好適である。また、これらのオレフィン予備重合体は135℃のデカリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.1～10dl/g、好ましくは0.2～7dl/gの範囲にあることが好ましい。

好ましいオレフィンの予備重合方法は、(c)工程で得られた固体生成物、すなわちメタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散したスラリー中にオレフィンを導入して接触させ、オレフィンを予備重合させる方法である。固体生成物を脂肪族炭化水素に分散したスラリーとして、(c)工程の最終段階の洗浄で得られた固体生成物を脂肪族炭化水素から分離することなく使用してもよく、また固体生成物を分離後、それを同様の脂肪族炭化水素に再分散して使用してもよい。

オレフィンの予備重合は、重合させるオレフィン自身を溶媒とした液相中、あるいは溶媒を使用せずに気相中で行うことも可能であるが、少量のオレフィンの重合を制御し、かつ均一に進める上で脂肪族炭化水素の存在下で実施することが好ましい。

脂肪族炭化水素中で行うオレフィンの予備重合は、固体生成物1kgに対して、脂肪族炭化水素0.005～5 m^3 、好ましくは0.01～1 m^3 からなるスラリー中に、オレフィンを0.01～1,000kg、好ましくは0.1～500kgを導入して、-50～100℃、好ましくは0～50℃の温度条件下に、1分間～50時間、

好ましくは3分間～20時間、オレフィンを重合させる。

上記のオレフィンの予備重合において、固体生成物には架橋メタロセン化合物とアルミノキサンの反応生成物が担持されているので、新たにトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物やアルミノキサンに代表される助触媒を添加する必要は特にないが、所望により添加することもできる。これらの助触媒の添加量は、固体生成物中の遷移金属原子1モル当たり、アルミニウム原子として1,000モル以下、好ましくは500モル以下の範囲に留めるのが好ましい。さらに、上記オレフィンの予備重合を水素の存在下に行い、生成するオレフィン予備重合体の分子量を制御してもよい。

上記で得られた予備活性化触媒は、オレフィンの予備重合が終了したスラリー状態のまま、またはオレフィンの予備重合終了後、脂肪族炭化水素により洗浄した後、脂肪族炭化水素中に再懸濁した状態で、もしくは脂肪族炭化水素を分離して乾燥した状態で、有機アルミニウム化合物と組み合わせオレフィン重合用触媒系として、本発明のプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造に好適に使用される。また、このオレフィン重合用触媒系は、スラリー重合法、気相重合法およびバルク重合法による一般的なオレフィン重合にも使用することができる。

本発明において、(A)第1重合工程において前記メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物、または前記予備活性化触媒と有機アルミニウム化合物とを組み合わせオレフィン重合用触媒系の存在下に、プロピレン単独またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの混合物を重合させて前記プロピレン主体の重合体からなるAセグメントを全重合体量の20～95重量%生成させる。

オレフィン重合用触媒系を構成する有機アルミニウム化合物は、一般式： $AlR^4R^5X_{3-(n+m)}$ （式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して炭素数

1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基、アルコキシ基、フッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基を、Xはハロゲン原子を表し、sおよびtは、 $0 < s + t \leq 3$ を満たす任意の整数である）で表される化合物である。

上記一般式で表される有機アルミニウム化合物として、たとえば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド等およびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。好ましい有機アルミニウム化合物は、トリアルキルアルミニウムである。

有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒系中の遷移金属原子1モル当たり、有機アルミニウム化合物中のAl原子として1～5,000モル、好ましくは5～3,000モル、特に好ましくは10～1,000モルの範囲である。

メタロセン担持型触媒または予備活性化触媒の使用量は、重合容積1リットルあたり、触媒系中の遷移金属原子に換算して、 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。触媒の使用量を上記範囲とすることにより、オレフィンの効率的かつ制御された重合反応速度を維持することができる。

なお、「重合容積」の用語は、液相重合の場合、重合器内の液相部分の

容積を、気相重合の場合、重合器内の気相部分の容積を意味する。

前記(A)第1重合工程に続いて、(B)第2重合工程において(A)工程からのオレフィン重合用触媒系を含むプロピレン主体の重合体の存在下に、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとの混合物を共重合させて前記プロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントを全重合体量の80～95重量%生成させることにより、目的のプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体を得られる。

前記第1重合工程および第2重合工程におけるプロピレンおよびプロピレン／オレフィンの重合方法として、公知のオレフィン重合プロセスを使用することができる。たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中でオレフィンを重合させるスラリー重合法、プロピレンなどのオレフィン自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィンの重合を気相中で実施する気相重合法、およびこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。本願発明の製造方法で使用される触媒は、第2重合工程を気相重合で行うとき、特には第1重合工程と第2重合工程を共に気相重合で行うときに好適に使用でき、それによって、より効率的な共重合体製造性能を有する製造方法、良好な粒子特性と物性とを併せ持つ優れた共重合体を得ることができる。

(A)第1重合工程のプロピレン主体の重合体からなるAセグメントの重合条件は、前記オレフィン重合用触媒系の存在下、重合温度20～120℃、好ましくは40～100℃、および重合圧力大気圧～9.9MPa、好ましくは0.59～5.0MPaである。また、必要に応じて水素のような分子量調節剤を使用し、Aセグメントの固有粘度 $[\eta]_A$ を所望の値に調整してもよい。

(B)第2重合工程のプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントの共重合条件は、重合温度20～120℃、好ましくは40～100℃、および重合圧力大気圧～9.9MPa、好ましくは0.59MPa～5.0MPaである。また、第1重合工程と同様に、必要に応じて水素のような分子量調節剤を使用し、Bセグメントの固有粘度 $[\eta]$ を所望の値に調整してもよい。

プロピレン主体の重合体からなるAセグメントとプロピレン／オレフィン／ランダム共重合体からなるBセグメントの重合割合は、第1重合工程および第2重合工程のそれぞれの重合時間、重合圧力、重合温度の調節、第2重合工程の共重合時に一酸化炭素や硫化水素等の触媒の重合活性調節剤を使用する公知の方法により調節する。

本発明において、前記(A)第1重合工程および(B)第2重合工程は、1槽の重合器を使用して実施してもよく、また、それぞれに1槽以上の重合器を使用して実施してもよい。さらに、回分式、反連続式あるいは連続式のいずれを採用してもよい。

(B)第2重合工程の共重合の終了後、気相重合の場合、重合系から未反応単量体及び水素を分離し、バルク重合およびスラリー重合の場合、触媒失活処理後、溶媒を分離して粒子状のプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック重合体を得ることができる。

本発明の方法で得られたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体は、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合した後、通常、溶融混練機を用いて190～350℃の温度で20秒～30分間程度加熱溶融混練し、必要に応じてストランド状に押し出した後に、更に細断して粒状体、すなわちペレットの形態で成形用材料に供される。

本発明を、以下の実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。

評価項目：

以下の実施例および比較例において、下記の諸特性を評価した。

(1) ZY：架橋メタロセン化合物中の遷移金属Zr原子1g当りの重合オレフィン量(g)を、使用したメタロセン担持型触媒または予備活性化触媒量および生成した重合体量から算出したオレフィン重合活性。(単位： $\text{g} \cdot \text{ポリマー} / \text{g} \cdot \text{Zr}$)

(2) BD：生成した重合体の嵩密度。(単位： kg / m^3)

(3) $[\eta]$ ：固有粘度：自動粘度測定装置 (AVS 2 型、三井東圧(株)製) を使用し、溶媒としてテトラリン (テトラクロロナフタレン) を用いて 135℃ の温度条件で測定した固有粘度。(単位： dl / g)

(4) MFR：JIS K7210に準拠して、表1の条件14 (21.18N荷重下、230℃条件下) で測定した値 (単位： $\text{g} / 10\text{分}$)。

(5) 曲げ弾性率 (MPa)：曲げ試験により評価した。すなわち、得られたペレットを用いて長さ100mm、幅10mm、厚み4mmの試験片を射出成形法により作製し、該試験片を用いてJIS K7203に準拠して曲げ弾性率を測定した。

(6) アイゾット衝撃強度 (kJ / m^2)：上記曲げ弾性率の試験条件と同じ条件で射出成形法により作製したノッチ入り試験片を用い、JIS K7110に準拠して、0℃で測定した値。

(7) ヘイズ (%)：JIS K7105記載の方法に準拠して、1mm厚の試験片を用いて測定した。尚、試験片の調製は曲げ弾性率測定用の試験片と同様にして作製した。

実施例 1

(1) メタロセン担持型触媒の製造

窒素ガスで置換した内容積4リットルの攪拌機付きガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 (濃度：3モル/リットル、商品名

: PHA0、東ソーアクゾ社製)を1.37リットル(A1原子換算で4.11モル)、および架橋メタロセン化合物としてキラルなジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドとそのメソ体であるジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',3',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドの混合物(メソ体含有率1モル%)16.6ミリモルを投入し、25℃の温度で30分間攪拌保持して反応させメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物を得た。

続いて、反応器に、予め減圧下、750℃の温度で8時間焼成した平均粒径 $51\mu\text{m}$ のシリカ(SYLOPOL^(R) 948、グレース・デビソン社製)100gを投入し、反応器の温度を100℃に昇温し、攪拌下に1時間保持して上記で得られた反応生成物とシリカとの接触反応を行い前記反応生成物が担持された固体生成物を含むスラリーを得た。

反応器の温度を-10℃に冷却後、n-ヘキサン2リットルを投入して5分間攪拌した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより溶媒を分離した。

引き続き、反応器の温度を-10℃に保持したまま、反応器にn-ヘキサン2リットルを投入して5分間攪拌洗浄した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより洗浄溶媒を分離する洗浄操作を4回繰り返し、メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持された固体生成物、メタロセン担持型触媒を得た。さらに、n-ヘキサン2リットルを反応器に投入し、メタロセン担持型触媒を分散させてスラリーとした。

得られたメタロセン担持型触媒/n-ヘキサンスラリーの一部を採取し、溶媒を分離後、減圧乾燥して得られたメタロセン担持型触媒を分析した結果、架橋メタロセン化合物由来のZrを0.61重量%およびアルミノキサン由来のAlを18.2重量%含有し、かつIRスペクトルが 1426cm^{-1} に特異なピーク

を有しており、シリカに架橋メタロセン化合物とメチルアルミノキサンとの反応生成物が担持されていることを確認した。

得られたメタロセン担持型触媒のIRスペクトルを、図1に示す。

得られたメタロセン担持型触媒には、粒径が $350\mu\text{m}$ 以上の塊状物が観察されなかった。

(2) 予備活性化触媒の製造

窒素置換した内容積 4dm^3 の攪拌機付きステンレス製反応器に n -ヘキサン2リットルを投入し、反応器の温度を 0°C に保持した中に、(1)で得たメタロセン担持型触媒/ n -ヘキサンスラリーを移送した。次いで、反応容器の温度を 0°C に攪拌保持しながら、 0.15mol/分 の供給速度で90分間、プロピレンガスを供給して予備重合させ、生成したプロピレン単独重合体を(1)で得たメタロセン担持型触媒に担持させた。この予備重合反応の間、未反応のプロピレンガスを反応器外に放出した。予備重合時間経過後、プロピレンガスの供給を停止し、続いて反応器の温度を 25°C に上昇させながら、反応器の気相部を窒素置換した。

反応混合物からデカンテーションにて溶媒を分離した後、 n -ヘキサン2リットルを投入し5分間攪拌して予備活性化触媒を洗浄し、デカンテーションにて洗浄溶媒を分離する洗浄操作を4回繰り返した。次いで n -ヘキサン2リットルを反応器に投入し、得られた予備活性化触媒を n -ヘキサンに分散させてスラリーとした。

得られた予備活性化触媒/ n -ヘキサンスラリーの一部を採取し、溶媒を分離後、減圧乾燥して得られた予備活性化触媒を分析した結果、メタロセン担持型触媒1g当たり 0.7g のポリプロピレンが担持されていた。

(3) プロピレン//プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の製造

窒素置換した内容積3リットルの攪拌機を備えたステンレス製横型気相重合器(長さ/直径=3)にポリプロピレン粉末 100g を導入後、攪拌下

に前記(2)で得た予備活性化触媒33mgおよびトリエチルアルミニウム(濃度: 1モル/リットルのn-ヘキサン溶液) 0.2ミリモルを導入した。重合器の温度を50℃に昇温すると共に、重合器の圧力が1.87MPaを保持するようにプロピレンを重合器に供給して、プロピレンの気相重合を2時間継続した。重合時間経過後、プロピレンの供給を停止した。次いで、未反応のプロピレンを系外に放出すると共に重合器の温度を25℃まで冷却した後、重合器内にポリプロピレン粒子約100gを残して重合体を重合器から抜き出した。引き続いて第1回目の重合と同量の予備活性化触媒を導入し、第1回目のプロピレン重合と同様の操作を第2回目のプロピレン重合として繰り返した。上記と同様の操作をさらに1回繰り返す第3回目のプロピレン単独重合を終了しプロピレン単独重合体からなるAセグメントを得た。

引き続いて、上記で得られた重合体を重合器内に残したまま、重合器の温度を50℃に昇温すると共に、重合器の圧力を1.6MPaに保持するようにエチレン/プロピレン混合ガス(モル比=エチレン/プロピレン=94/6)を重合器に供給して、エチレン/プロピレンの気相共重合を1時間継続した。重合時間経過後、エチレン/プロピレン混合ガスの供給を停止した。次いで、未反応のエチレンおよびプロピレンを系外に放出すると共に重合器の温度を25℃まで冷却し、重合器から生成したプロピレン//プロピレン/エチレン・ブロック共重合体420gを回収した。

重合終了後開放した重合器内には、塊状重合体の存在および重合器壁面への重合体付着はいずれも認められなかった。

回収したプロピレン//プロピレン/エチレン・ブロック共重合体は、エチレン含有量が11.2重量%、Zr含有量が0.66ppmであり、固有粘度 $[\eta]_w$ が1.44dl/g、融点155℃、およびBD(嵩密度) 360kg/m³を有していた。

なお、上記第1重合工程までの操作を別途に同一の条件で実施した結果、固有粘度 $[\eta]_A$ が1.45dl/gのポリプロピレン340gが得られた。

以上の結果から、Aセグメントが81重量%、Bセグメントが19重量%であり、Bセグメントの固有粘度 $[\eta]_B$ が1.40dl/g、Bセグメント中のエチレン含有量は58.9重量%と算出された。また、ZY：重合活性は 1.5×10^6 g ポリマー / g Zrと算出された。

実施例 2

(1) メタロセン担持型触媒の製造

実施例 1(1)メタロセン担持型触媒の製造において、メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物と、シリカとの接触反応時の温度を115℃とし、固体生成物を-5℃でイソペンタンを用いて洗浄した以外は実施例 1(1)と同一の条件で処理してメタロセン担持型触媒をイソペンタンに分散したスラリーを得た。引き続き溶媒を濾過分離後、30℃の温度で、減圧下に乾燥し、固体粒子からなるメタロセン担持型触媒を得た。

得られたメタロセン担持型触媒を分析した結果、架橋メタロセン化合物由来のZrを0.58重量%、アルミノキサン由来のAlを17.0重量%含有していた。

また、粒径が350 μ m以上の塊状触媒は観察されなかった。

(2) プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造

窒素置換した内容積3リットルの、攪拌機を備えたステンレス製重合器にトリエチルアルミニウム(濃度：1モル／リットルのn-ヘキサン溶液)を0.5ミリモルおよび液化プロピレン1リットルを投入した。続いて、重合器の温度を50℃にした後、エチレンを0.1MPaの分圧となるように重合器に導入した。続いてn-ヘキサン2ミリリットル中にスラリー化された上記(1)で得たメタロセン担持型触媒23mgを液化プロピレン0.2リットルと共に重合器に圧入し重合を開始した。重合開始後は重合器の温度を50℃に保持し、エチレン／プロピレンのバルク共重合を2時間継続した。重合時間経過後、未反応のエチレンとプロピレンを系外に放出すると共に重合器

の温度を25℃まで冷却した。

続いてプロピレン主体の重合体を重合器内に残したまま、重合器の温度を50℃に昇温すると共に、重合器の圧力を1.6MPaに保持するようにエチレン／プロピレン混合ガス（モル比＝エチレン／プロピレン＝92／8）を重合器に供給して、エチレン／プロピレンの気相共重合を1時間継続した。重合時間経過後、エチレン／プロピレン混合ガスの供給を停止した。次いで、未反応のエチレンとプロピレンを系外に放出すると共に重合器の温度を25℃まで冷却し、プロピレン／／プロピレン／エチレン・ブロック共重合体350gを回収した。重合終了後開放した重合器内には、塊状重合体の存在および重合器壁面への重合体付着はいずれも認められなかった。

得られたプロピレン／／プロピレン／エチレン・ブロック共重合体は、エチレン含有量が8.9重量％、Zr含有量が0.38ppmであり、固有粘度 $[\eta]_w$ が1.39dl/g、融点153℃、およびBD（嵩密度）370kg/m³を有していた。

上記第1重合工程までの操作を別途同一の条件で実施した結果、エチレン含有量が0.2重量％、固有粘度 $[\eta]_s$ が1.41dl/gのプロピレン主体のエチレン／プロピレン共重合体340gが得られた。

以上の結果から、Aセグメントは86重量％、Bセグメントは14重量％であり、Bセグメントの固有粘度 $[\eta]_s$ は1.27dl/g、Bセグメント中のエチレン含有量は62.3重量％と算出された。ZY：重合活性は 2.6×10^6 g ポリマー/g Zrと算出された。

比較例 1

実施例 1 (1)メタロセン担持型触媒の製造において、反応生成物とシリカとの接触反応時の温度を100℃から60℃に変えてメタロセン担持型触媒を製造し、得られたメタロセン担持型触媒を使用した以外は実施例 1 と同一条件で処理してプロピレン／／プロピレン／エチレン・ブロック共重合体を得た。

メタロセン担持型触媒および予備活性化触媒の製造条件および製造結果を表1に、またそれを用いたプロピレン／／プロピレン／エチレン・ブロック共重合体の製造条件および製造結果を表2に示す。

比較例2

実施例1(1)メタロセン担持型触媒の製造において、固体生成物の洗浄溶媒をn-ヘキサンに代えてトルエンを使用してメタロセン担持型触媒の製造したこと、および実施例1(3)プロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造において、前記で得られたメタロセン担持型触媒を実施例1(2)と同一条件で予備活性化した予備活性化触媒の使用量を、メタロセン担持型触媒に換算して190mgとしたことを除き、他は実施例1と同一条件で処理してプロピレン／／プロピレン／エチレン・ブロック共重合体の製造を行った。

メタロセン担持型触媒および予備活性化触媒の製造条件および製造結果を表1に、またそれを用いたプロピレン／／プロピレン／エチレン・ブロック共重合体の製造条件および製造結果を表2に示す。

実施例3

(1) メタロセン担持型触媒の製造

窒素ガスで置換した内容積2リットルの攪拌機付きガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液（濃度：3モル／リットル、商品名：PMAO、東ソーアクゾ社製）を0.58リットル（Al原子換算で1.74モル）、および架橋メタロセン化合物としてキラルなジメチルシリレン（2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル）(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドとそのメソ体であるジメチルシリレン（2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル）(2',3',5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドの混合物（メソ体含有率1モル%）6.96ミリモルを投入し、50℃の温度で60分間攪拌保持して反応させ

メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物を得た。

続いて、反応器に、予め減圧下、750℃の温度で8時間焼成した平均粒径51 μm のシリカ（SYLOPOL^(R) 948、グレース・デビソン社製）50gを投入し、反応器の温度を110℃に昇温し、攪拌下に90分間保持して上記で得られた反応生成物とシリカとの接触反応を行い前記反応生成物が担持された固体生成物を含むスラリーを得た。

反応器の温度を-20℃に冷却後、n-ヘキサン1リットルを投入して10分間攪拌した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより溶媒を分離した。

引き続き、反応器の温度を-20℃に保持したまま、反応器にn-ヘキサン1リットルを投入して5分間攪拌洗浄した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより洗浄溶媒を分離する洗浄操作を4回繰り返し、メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持された固体生成物である、メタロセン担持型触媒を得た。そして、n-ヘキサン1リットルを反応器に投入し、メタロセン担持型触媒を分散させてスラリーとした。

得られたメタロセン担持型触媒／n-ヘキサンスラリーの一部を採取し、溶媒を分離後、減圧乾燥して得られたメタロセン担持型触媒を分析した結果、架橋メタロセン化合物由来のZrを0.46重量%およびメチルアルミノキサン由来のAlを14.9重量%含有していた。

また、粒径が350 μm 以上の塊状触媒は観察されなかった。

(2) 予備活性化触媒の製造

窒素ガスで置換した内容積2リットルの攪拌機付きガラス製反応器に(1)で得たメタロセン担持型触媒／n-ヘキサンスラリーを移送し、反応器の温度を0℃に調節した。次いで、反応容器の温度を0℃に攪拌保持しながら、53.2ミリモル／分の供給速度で80分間、プロピレンガスを供給して予備重合させ、生成したプロピレン単独重合体を前記メタロセン担持型

触媒に担持させた。この予備重合反応の間、未反応のプロピレンガスを反応器外に放出した。予備重合時間経過後、プロピレンガスの供給を停止し、続いて反応器の温度を25℃に上昇させながら、反応器の気相部を窒素置換した。

反応混合物からデカンテーションにて溶媒を分離した後、n-ヘキサン1リットルを投入し5分間攪拌して予備活性化触媒を洗浄し、デカンテーションにて洗浄溶媒を分離する洗浄操作を5回繰り返した。次いでn-ヘキサン1リットルを反応器に投入し、得られた予備活性化触媒をn-ヘキサンに分散させてスラリーとした。

得られた予備活性化触媒／n-ヘキサンのスラリー媒を濾過分離後、25℃の温度で減圧下に乾燥し、固体粒子からなる予備活性化触媒を得た。

得られた予備活性化触媒を分析した結果、メタロセン担持型触媒1g当たり1.01gのポリプロピレンが担持されていた。

(3) プロピレン／／プロピレン／1-ブテン・ブロック共重合体の製造

窒素置換した内容積1.5リットルの攪拌機を備えたステンレス製オートクレーブに、液化プロピレンを0.8リットル、トリエチルアルミニウムを1.0ミリモル加え、50℃で10分間攪拌した。次いで上記(2)で得たメタロセン担持型触媒を70.3mg、液化プロピレンを0.2リットル加え、オートクレーブの内温を50℃に保ったまま重合を35分行った。重合時間経過後、未反応のプロピレンを系外に放出した。

引き続き、重合器にトリエチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、重合器の温度を50℃に保持すると共に、重合器の圧力を0.6MPaに保持するようにプロピレン／1-ブテン混合ガス（モル比＝プロピレン／1-ブテン＝26／74）を重合器に供給して、プロピレン／1-ブテンの気相重合を345分継続した。プロピレン／1-ブテン混合ガスの供給を停止し、次いで、未反応のプロピレン／1-ブテン混合ガスを系外に放出し、重合器か

ら生成したプロピレン//プロピレン/1-ブテン・ブロック共重合体264gを回収した。

重合終了後開放した重合器内には、塊状重合体の存在および重合器壁面への重合体付着はいずれも認められなかった。

回収したプロピレン//プロピレン/1-ブテン・ブロック共重合体は、1-ブテン含有量が55重量%、BD（嵩密度） 440kg/m^3 、固有粘度 $[\eta]_w$ が 1.15dl/g 、融点が 155°C および 64°C を有していた。

得られたプロピレン//プロピレン/1-ブテン・ブロック共重合体はAセグメントが32重量%、Bセグメントが68重量%であり、Bセグメント中の1-ブテン含有量は81重量%と算出された。また、ZY：重合活性は $1.8 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{ポリマー} / \text{g} \cdot \text{Zr}$ と算出された。

また、得られたブロック共重合体の物性評価のため、上記と同じブロック共重合体の製造を、合計3回行い物性評価を行った。

(4) プロピレン//プロピレン/1-ブテン・ブロック共重合体の物性評価

上記にて得られたブロック共重合体100重量部当たり、テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシル・ハイドロシナメート)〕メタン0.05重量部、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト0.1重量部およびステアリン酸カルシウム0.05重量部を混合して押出温度を 190°C に設定したスクリー径15mmの単軸押出造粒機を使用してペレット化して上記ブロック共重合体をベース樹脂として含有する樹脂組成物を調整し、射出成形品の物性評価を行った。物性評価結果を、表3に示した。

実施例4

(1) プロピレン/1-ブテン//プロピレン/1-ブテン・ランダムブロック共重合体の製造

窒素置換した内容積1.5リットルの攪拌機を備えたステンレス製オートクレープに、液化プロピレン／液化1－ブテン混合モノマー（モル比＝プロピレン／1－ブテン＝86／14）を0.8リットル、トリエチルアルミニウムを1.0ミリモル加え、40℃で10分間攪拌した。次いで、実施例3（2）で得たメタロセン担持型触媒を95.3mg、液化プロピレン／液化1－ブテン混合モノマー（モル比は前記に同じ）を0.2リットル加え、オートクレープの内温を40℃に保ったまま重合を40分行った。その後、未反応の混合モノマーを系外に放出した。

引き続いて、重合器にトリエチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、重合器の温度を50℃に保持すると共に、重合器の圧力を0.6MPaに保持するようにプロピレン／1－ブテン混合ガス（モル比＝プロピレン／1－ブテン＝27／73）を重合器に供給して、プロピレン／1－ブテンの気相共重合を210分継続した。重合時間経過後、プロピレン／1－ブテン混合ガスの供給を停止した。次いで、未反応のプロピレン／1－ブテン混合ガスを系外に放出し、重合器から生成したプロピレン／1－ブテン／／プロピレン／1－ブテン・ランダムブロック共重合体336gを回収した。

重合終了後開放した重合器内には、塊状重合体の存在および重合器壁面への重合体付着はいずれも認められなかった。

回収したプロピレン／1－ブテン／／プロピレン／1－ブテン・ランダムブロック共重合体は、1－ブテン含有量が56重量%、BD（嵩密度）440 kg/m³、固有粘度 $[\eta]_w$ が1.27dl/g、融点が122℃および60℃を有していた。

得られたプロピレン／1－ブテン／／プロピレン／1－ブテン・ランダムブロック共重合体はAセグメントが29重量%、Bセグメントが71重量%であり、Aセグメント中の1－ブテン含有量は14重量%、Bセグメント中の1－ブテン含有量は73重量%と算出された。また、ZY：重合活性は1.7

$\times 10^6 \text{ g} \cdot \text{ポリマー} / \text{g} \cdot \text{Zr}$ と算出された。

また、得られたブロック共重合体の物性評価のため、上記と同じブロック共重合体の製造を、合計3回行い物性評価を行った。

(2) プロピレン／1-ブテン／／プロピレン／1-ブテン・ランダムブロック共重合体の物性測定

実施例3と同様にして、上記ブロック共重合体をベース樹脂として含有する樹脂組成物を調整し、射出成形品の物性評価を行った。物性評価結果を、表3に示した。

比較例3

(1) プロピレン／1-ブテン共重合体の製造

十分窒素置換した50リットルのオートクレーブに、n-ヘキサンを20.8リットル、1-ブテンを2.5kg仕込み、トリイソブチルアルミニウムを25mmol加え、70℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧を0.7MPaGにし、トリエチルアルミニウム25mmol、および塩化マグネシウムに担持されたチタン触媒をTi原子に換算して0.125mmol加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を0.7MPaGに保ちながら、30分重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で12時間減圧乾燥した。得られたポリマーは840gであり、ポリマー中の1-ブテン含有量は31重量%、融点は110℃であった。

(2) プロピレン／1-ブテン共重合体の物性測定

実施例3と同様にして、上記プロピレン／1-ブテン共重合体をベース樹脂として含有する樹脂組成物を調整し、射出成形品の物性評価を行った。物性評価結果を、表3に示した。

比較例4

(1) プロピレン／1-ブテン共重合体の製造

窒素置換した内容積1.5リットルの攪拌機を備えたステンレス製オート

クレーブに、液化プロピレン／液化1－ブテン混合モノマー（モル比＝プロピレン／1－ブテン＝76／24）を0.8リットル、トリエチルアルミニウムを1.0ミリモル加え、40℃で10分間攪拌した。次いで、実施例3（2）で得たメタロセン担持型触媒を52.1mg、液化プロピレン／液化1－ブテン混合モノマー（モル比は前記に同じ）を0.2リットル加え、オートクレーブの内温を40℃に保ったまま重合を20分行った。その後、未反応の混合モノマーを系外に放出した。20gのポリマーが回収されたが、回収されたポリマーは、塊状であった。ポリマー中の1－ブテン含有量は、24重量％であった。

比較例5

（1）プロピレン／エチレン共重合体の製造

窒素置換した内容積1.5リットルの攪拌機を備えたステンレス製オートクレーブに、乾燥した食塩を500g仕込んだ後、トリイソブチルアルミニウム2mmolおよび液化プロピレン500ml仕込み、30分攪拌した。その後、液化プロピレンを系外に放出し、真空置換を行う事により食塩に吸着した水分を除去した。その後、トリイソブチルアルミニウム1mmolおよび実施例3（2）で調整した担持型触媒を131mg加え、30℃に保持し、重合器内に、プロピレン／エチレン混合モノマー（モル比＝プロピレン／エチレン＝81.6／18.4）を5000ml/minの速度で供給し、重合器内の圧力が1MPaGの一定圧力となるように保持する事により、プロピレン／エチレン共重合を行った。回収されたプロピレン／エチレン共重合体は76gであり、塊状であった。また、ポリマー中のエチレン含有量は10重量％であった。

本発明に係るメタロセン担持型触媒または予備活性化触媒を含有するオレフィン重合用触媒系の存在下におけるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造において、上記実施例1および2に示すようにその製造結果は、比較例1および2のメタロセン担持型触媒または

予備活性化触媒を使用した場合に比較して、高いZY：重合活性を示し、また、得られたプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体は、より大きなBD：嵩密度を有している。また、重合器内部へのポリマー付着や塊の発生も無く、極めて良好な粒子性状を有する。さらに、アルミノキサン使用量も削減されている。また、実施例 3 および 4 に示すように得られた共重合体は、大きなBDと良好な粒子形状を有し、更に、優秀な耐衝撃性、剛性、透明性を有する。

	表 1			
	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
担持型触媒				
(a)工 程				
Al/チタニウム比	248	248	248	248
反応温度 (°C)	25	25	25	25
反応時間 (分)	5	5	5	5
(b)工 程				
担体量 (g)	100	100	100	100
接触温度 (°C)	100	115	60	100
接触時間 (h)	1	1	1	1
(c)工 程				
分離法	静置	静置	静置	静置
洗浄溶媒	n-ヘキサン	i-ペンタン	n-ヘキサン	トルエン
合計洗浄溶媒量 (l)	10	10	10	10
洗浄温度 (°C)	-10	-5	-10	-10
合計洗浄回数 (回)	5	5	5	5
担持型触媒				
Zr含有量 (%)	0.61	0.58	0.44	0.16
Al含有量 (%)	18.2	17.0	16.9	11.5
>350 μ m塊状分 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0
予備活性化触媒				
(e)工 程				
予備重合直鎖アルフィン	Pr	—	Pr	Pr
予備重合温度 (°C)	0	—	0	0
供給速度 (ml/分)	0.15	—	0.15	0.15
供給時間 (分)	90	—	90	90
予備活性化触媒				
オレフィン重合体				
担持量 (g/g)	0.7	—	0.7	0.7

表中、Prはプロピレンを表す。また—は工程なしを表す。

表 2

	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
(A)第1重合工程				
重合法	気相	バルク	気相	気相
オレフィン	Pr	Pr-Et	Pr	Pr
重合温度 (°C)	50	50	50	50
重合圧力 (MPa)	1.87	2.2	1.87	1.87
重合時間 (h)	2	2	2	2
Aセグメント				
Et含有量 (wt%)	—	0.2	—	—
固有粘度 (dl/g)	1.45	1.41	1.40	1.30
(B)第2重合工程				
重合法	気相	気相	気相	気相
オレフィン	Pr-Et	Pr-Et	Pr-Et	Pr
重合温度 (°C)	50	50	50	50
重合圧力 (MPa)	1.6	1.6	1.6	1.6
重合時間 (h)	1	1	1	1
Bセグメント				
Et含有量 (wt%)	58.9	62.3	64.9	67.8
固有粘度 (dl/g)	1.40	1.27	1.40	1.35
全共重合結果				
重合活性(ZY)(g/gZr)	1.5×10^6	2.6×10^6	7.7×10^5	1.0×10^6
塊状共重合体の有無	無	無	無	無
重合器壁				
付着共重合体の有無	無	無	無	無
ブロック共重合体				
Aセグメント (wt%)	81	86	84.6	82
Bセグメント (wt%)	19	14	15.4	18
Et含有量 (wt%)	11.2	8.9	10.0	12.2
固有粘度 (dl/g)	1.44	1.39	1.40	1.31
嵩密度(BD) (kg/m³)	360	370	320	300

表中、Prはプロピレンを、Etはエチレンを表す。

表 3

	<u>実施例 3</u>	<u>実施例 4</u>	<u>比較例 3</u>
MFR (g/10min)	22	12	5
曲げ弾性率 (MPa)	310	300	240
アイゾット衝撃強度、0℃ (kJ/m ²)	25	25	10
ヘイズ (%)	10	7	13

産業上の利用可能性

本発明のプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体は、耐衝撃性、剛性、透明性に優れる他に低温ヒートシール性にも優れた共重合体であり、該諸特性が求められる用途に好適に使用されることができ、また、本発明の製造方法によれば、BD、粒子形状が良好な該共重合体を、効率良く製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. プロピレン主体の重合体からなるAセグメント20～95重量%、およびプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメント80～5重量%からなるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体を、

(A) メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒系の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの混合物を重合させ、重合体鎖中のプロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が0／100～30／70のプロピレン主体の重合体からなるAセグメントを生成させる第1重合工程、および

(B) 第1重合工程からのオレフィン重合用触媒系を含むプロピレン主体の重合体の存在下に、プロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの混合物を共重合させ、重合体鎖中のプロピレン単位／プロピレン以外のオレフィン単位重量比が5／95～95／5のプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントを生成させる第2重合工程、を順次実施して製造する方法からなり、前記メタロセン担持型触媒が、

(a) 2個の架橋した π 電子共役配位子を有する有機遷移金属化合物とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させる工程、

(b) (a)工程で生成した反応生成物と無機微粒子状担体とを、不活性溶媒の存在下、85～150℃の温度で接触させる工程、および

(c) (b)工程で生成した固体生成物を含むスラリーを-50～50℃の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄する工程、を順次実施して得られる固体生成体からなることを特徴とするプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造方法。

2. 第1重合工程で製造されるプロピレン主体の重合体中の、プロピレン

以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が0／100～10／90であることを特徴とする、請求項1に記載のプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造方法。

3. メタロセン担持型触媒が、有機遷移金属化合物由来の遷移金属0.01～5重量％とアルミノキサン由来のアルミニウム0.1～50重量％とを含有する請求項1または2に記載の製造方法。
4. 無機微粒子状担体が、5～300 μm の平均粒径を有する請求項1または2に記載の製造方法。
5. 不活性溶媒が、芳香族炭化水素である請求項1に記載の製造方法。
6. 脂肪族炭化水素が、n-ヘキサンまたはイソペンタンである請求項1または2に記載の製造方法。
7. プロピレン主体の重合体からなるAセグメント20～95重量％、およびプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメント80～5重量％からなるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体を、

(A) 予備活性化触媒と有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒系の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの混合物を重合させ、重合体鎖中のプロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が0／100～30／70のプロピレン主体の重合体からなるAセグメントを生成させる第1重合工程、および

(B) 第1重合工程からのオレフィン重合用触媒を含むプロピレン主体の重合体の存在下に、プロピレン以外のオレフィンとプロピレンとの混合物を共重合させ、重合体鎖中のプロピレン単位／プロピレン以外のオレフィン単位重量比が5／95～95／5のプロピレン／オレフィン・ランダム共重合体からなるBセグメントを生成させる第2重合工程、

を順次実施して製造する方法からなり、前記予備活性化触媒が、

(a) 2個の架橋した π 電子共役配位子を有する有機遷移金属化合物とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させる工程、

(b) (a)工程で生成した反応生成物と無機微粒子状担体とを、不活性溶媒の存在下、85～150℃の温度で接触させる工程、

(c) (b)工程で生成した固体生成物を含むスラリーを-50～50℃の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄し、固体生成物からなるメタロセン担持型触媒を得る工程、および

(d) (c)工程で得られたメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、メタロセン担持型触媒1kg当たり0.01～100kgのオレフィン予備重合体をさらに担持させる工程、
を順次実施して得られる粒状物からなることを特徴とするプロピレン／
／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造方法。

8. 第1重合工程で製造されるプロピレン主体の重合体中の、プロピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が0／100～10／90であることを特徴とする、請求項7に記載のプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体の製造方法。

9. メタロセン担持型触媒が、前記有機遷移金属化合物由来の遷移金属0.01～5重量%およびアルミノキサン由来のアルミニウム0.1～50重量%を含有する請求項7または8に記載の製造方法。

10. 無機微粒子状担体が、5～300 μ mの平均粒径を有する請求項7または8に記載の製造方法。

11. 不活性溶媒が、芳香族炭化水素である請求項7または8に記載の製造方法。

12. 脂肪族炭化水素が、n-ヘキサンまたはイソペンタンである請求項7または8に記載の製造方法。

13. (d)工程におけるメタロセン担持型触媒とオレフィンとの接触を、
(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散した
スラリー中にオレフィンを導入することにより行う請求項7または8に
記載の製造方法。
14. 予備重合させるオレフィンが、エチレン、プロピレン、3-メチルブ
テン-1およびそれらの混合物から選択される請求項7または8に記載
の製造方法。
15. (A) メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とからなるオ
レフィン重合用触媒系の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレン
以外のオレフィンとプロピレンとの混合物を重合させ、重合体鎖中のプロ
ピレン以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が0／100～30
／70のプロピレン主体の重合体からなるAセグメントを生成させる第1
重合工程、および
- (B) 第1重合工程からのオレフィン重合用触媒系を含むプロピレン
主体の重合体の存在下に、プロピレン以外のオレフィンとプロピレンと
の混合物を共重合させ、重合体鎖中のプロピレン単位／プロピレン以外
のオレフィン単位重量比が5／95～95／5のプロピレン／オレフィン・
ランダム共重合体からなるBセグメントを生成させる第2重合工程、
を順次実施して得ることのできるプロピレン／／プロピレン／オレフィ
ン・ブロック共重合体であり、前記メタロセン担持型触媒が、
- (a) 2個の架橋した π 電子共役配位子を有する有機遷移金属化合物
とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させる工程、
- (b) (a)工程で生成した反応生成物と無機微粒子状担体とを、不活
性溶媒の存在下、85～150℃の温度で接触させる工程、および
- (c) (b)工程で生成した固体生成物を含むスラリーを-50～50℃の
温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄する工程、

を順次実施して得られた触媒であり、プロピレン主体の重合体からなる A セグメント 20～95 重量%、およびプロピレン／オレフィン・ランダム 共重合体からなる B セグメント 80～5 重量%からなるプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体。

16. 第 1 重合工程で製造されるプロピレン主体の重合体中の、プロピレン 以外のオレフィン単位／プロピレン単位重量比が 0／100～10／90 である ことを特徴とする、請求項 15 に記載のプロピレン／／プロピレン／オレフィン・ブロック共重合体。

☒ 1

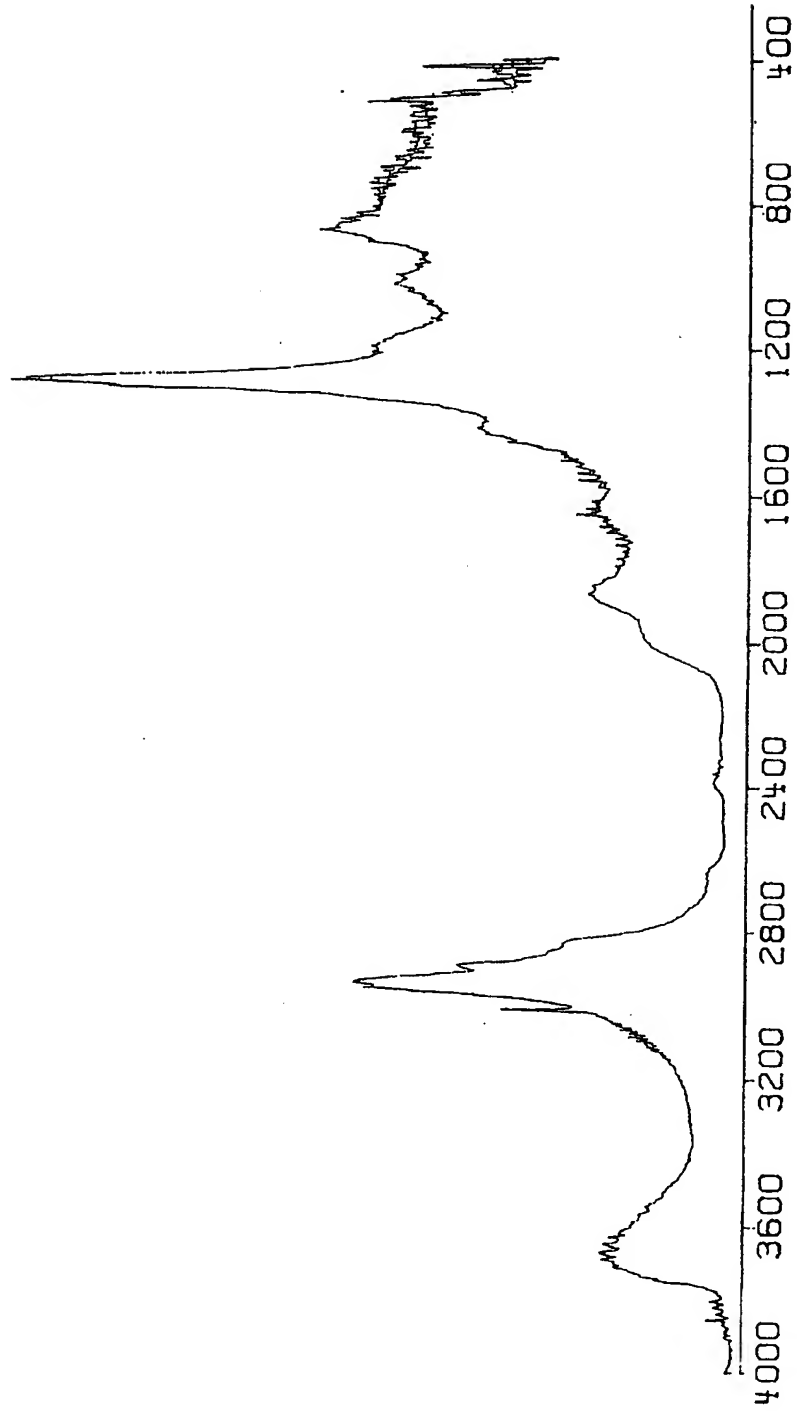
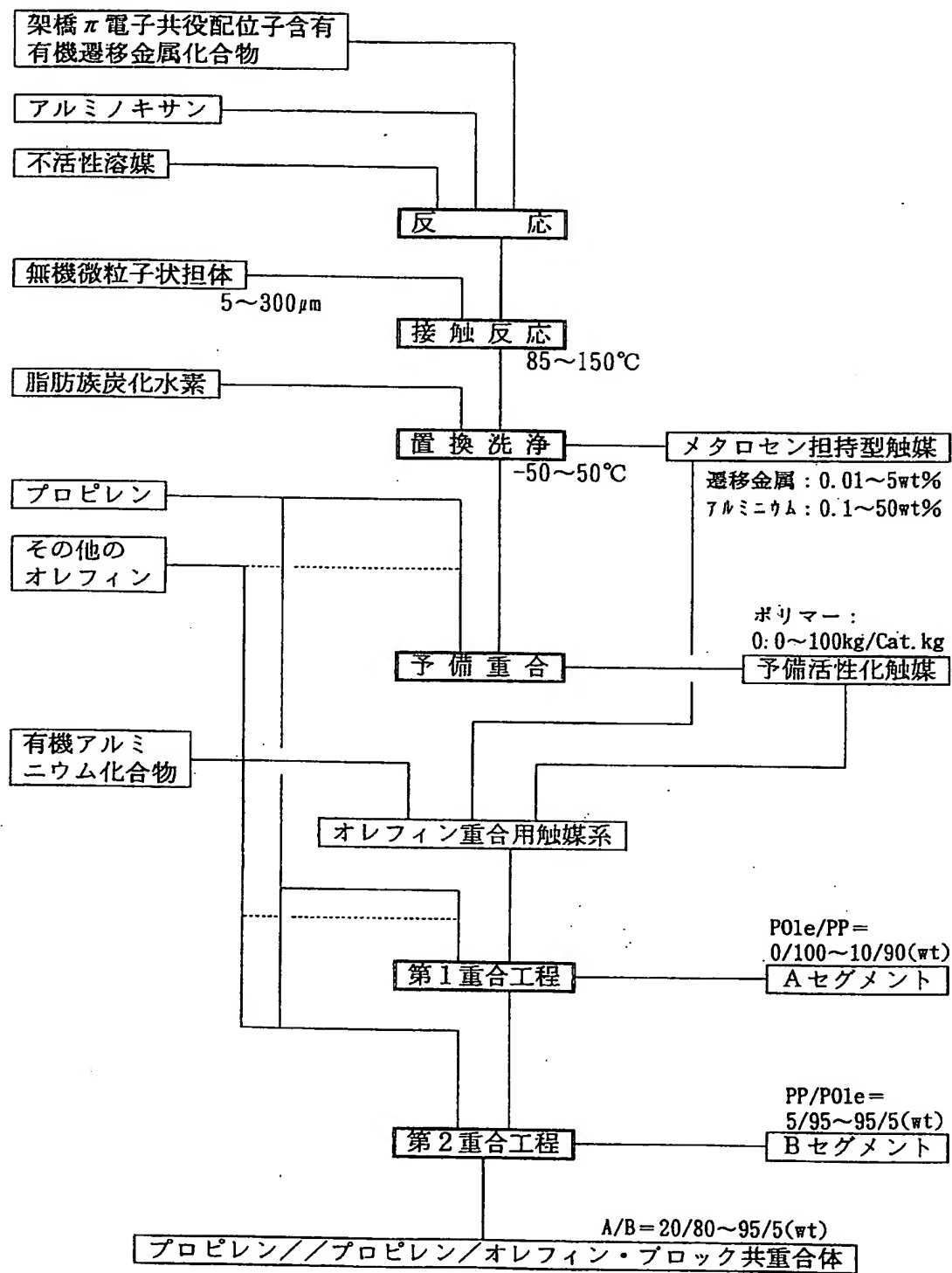


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F297/08, C08F4/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F297/08, C08F4/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPIL C08L297/08, Puropirenburokku "PROPYLENE BLOCK", Arumokisan "ALUMOXANE", Sen'i Kinzoku "TRANSITION METAL" in the Abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 08-027237, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 January, 1996 (30. 01. 96), Claims ; page 10, left column, line 10 to right column, lines 4, 14 to 39 ; page 11, left column, lines 20 to 27	1-16
Y	Claims ; page 10, left column, line 10 to right column, lines 4, 14 to 39 ; page 11, left column, lines 20 to 27 & EP, 692505, A2 & US, 5623022, A & DE, 69501524, B2	1-14
Y	JP, 06-172414, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 21 June, 1994 (21. 06. 94), Claims ; page 8, left column, lines 14 to 22, 35 to 42, right column, Par. No. [0048]	1-14
X	Claims ; page 8, left column, lines 14 to 22, 35 to 42, right column, Par. No. [0048] & EP, 598543, A2 & US, 5346925, A & DE, 69307472, B2	15-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 October, 1999 (19. 10. 99)	Date of mailing of the international search report 26 October, 1999 (26. 10. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 06-287257, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims ; page 5, left column, Par. No. [0026], right column, Par. No. [0029]	1-14
X	Claims ; page 5, left column, Par. No. [0026], right column, Par. No. [0029] (Family: none)	15-16

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 99/04168	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ¹ C08F297/08, C08F4/64			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ¹ C08F297/08, C08F4/64			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) Derwent WPII アブストラクト中のC08L297/08、プロピレンブロック"PROPYLENE BLOCK"、アルモキサン"ALUMOXANE"、 遷移金属"TRANSITION METAL"			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	J P, 08-027237, A (三菱化学株式会社) 30. 1月. 1996 (30. 01. 96)	1-16	
Y	特許請求の範囲、第10頁左欄第10行~右欄第4行、第10頁右 欄第14行~第39行、第11頁左欄第20行~第27行 特許請求の範囲、第10頁左欄第10行~右欄第4行、第10頁右 欄第14行~第39行、第11頁左欄第20行~第27行 & EP, 692505, A2 & US, 5623022, A & DE, 69501524, B2	1-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 19. 10. 99		国際調査報告の発送日 26.10.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 原田 隆興 電話番号 03-3581-1101 内線 3495	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 06-172414, A (三菱油化株式会社) 21. 6月. 1994 (21. 06. 94) 特許請求の範囲、第8頁左欄第14行～第22行、第8頁左欄第3 5行～第42行、第8頁右欄段落0048	1-14
X	特許請求の範囲、第8頁左欄第14行～第22行、第8頁左欄第3 5行～第42行、第8頁右欄段落0048 & E P, 598543, A2 & U S, 5346925, A & D E, 69307472, B2	15-16
Y	J P, 06-287257, A (三菱化成株式会社) 11. 10月. 1994 (11. 10. 94) 特許請求の範囲、第5頁左欄段落0026、第5頁右欄段落002 9	1-14
X	特許請求の範囲、第5頁左欄段落0026、第5頁右欄段落002 9 ファミリーなし	15-16